

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-37823

(P 2 0 0 2 - 3 7 8 2 3 A)

(43) 公開日 平成14年2月6日 (2002. 2. 6)

(51) Int. Cl. ⁷

C08F290/06

識別記号

F I

C08F290/06

テーマコード (参考)

4J027

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全13頁)

(21) 出願番号 特願2000-223722 (P 2000-223722)

(22) 出願日 平成12年7月25日 (2000. 7. 25)

(71) 出願人 000173751

財団法人川村理化学研究所

千葉県佐倉市坂戸631番地

(72) 発明者 金 仁華

東京都豊島区駒込1-14-2-601

(72) 発明者 馮 克

神奈川県小田原市曾比2011サンライズハイムB-202

(72) 発明者 朴 鐘震

千葉県四街道市めいわ3-23-16

(74) 代理人 100088764

弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

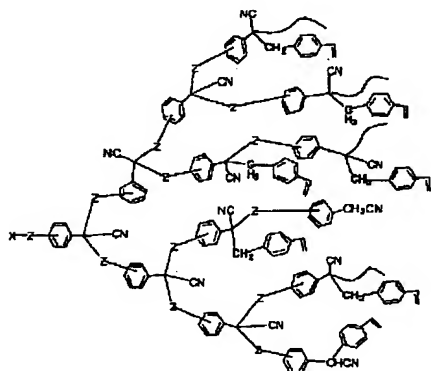
(54) 【発明の名称】 多分岐型マルチスチレンマクロモノマーとオレフィン類との共重合体及びその製造法

(57) 【要約】

【課題】 本発明が解決しようとする課題は、高い分子量を有しながら、溶剤に可溶なスチレン系マクロモノマーとオレフィン系化合物との新規な共重合体、及びその製造法を提供することにある。

【解決手段】 一般式 (I)

【化1】



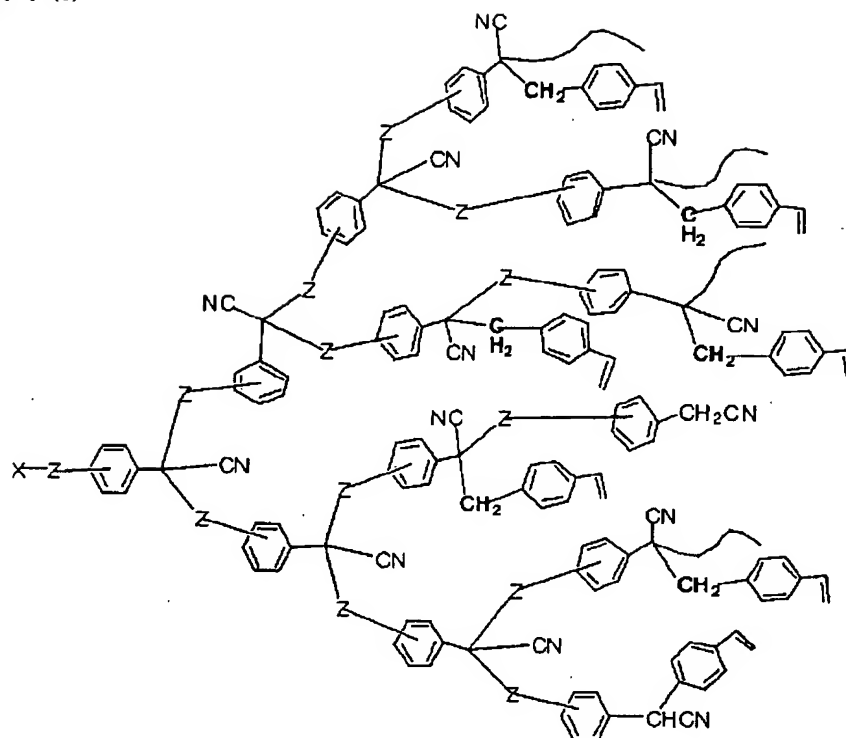
〔式中、Xはハロゲン原子、p-CH₃PhSO₃基又は水酸基であり、Zは-(OCH₂CH₂)_n、-O(CH₂)_n、又は-OCH₂Phであ

り (nは1~12の整数で、その末端酸素原子がベンゼン環のo-、m-及びp-位に結合されている)〕で表わされる多分岐型マルチスチレンマクロモノマーとオレフィン化合物とをラジカル共重合させる、スチレン残基の二重結合部分にオレフィン化合物が結合された多分岐型マルチスチレンマクロモノマーとオレフィン類との新規な共重合体、及びその製造法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 (I)

【化1】



〔式中、Xはハロゲン原子、 $p\text{-CH}_3\text{PhSO}_3$ 基又は水酸基であり、Zは $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_n$ 、又は $-\text{OCH}_2\text{Ph}$ であり (nは1~12の整数で、その末端酸素原子がベンゼン環のo-、m-及びp-位に結合されている) 〕で表わされる多分岐型マルチスチレンマクロモノマーとオレフィン化合物とをラジカル共重合させる、スチレン残基の二重結合部分にオレフィン化合物が結合された多分岐型マルチスチレンマクロモノマーとオレフィン類との共重合体の製造法。

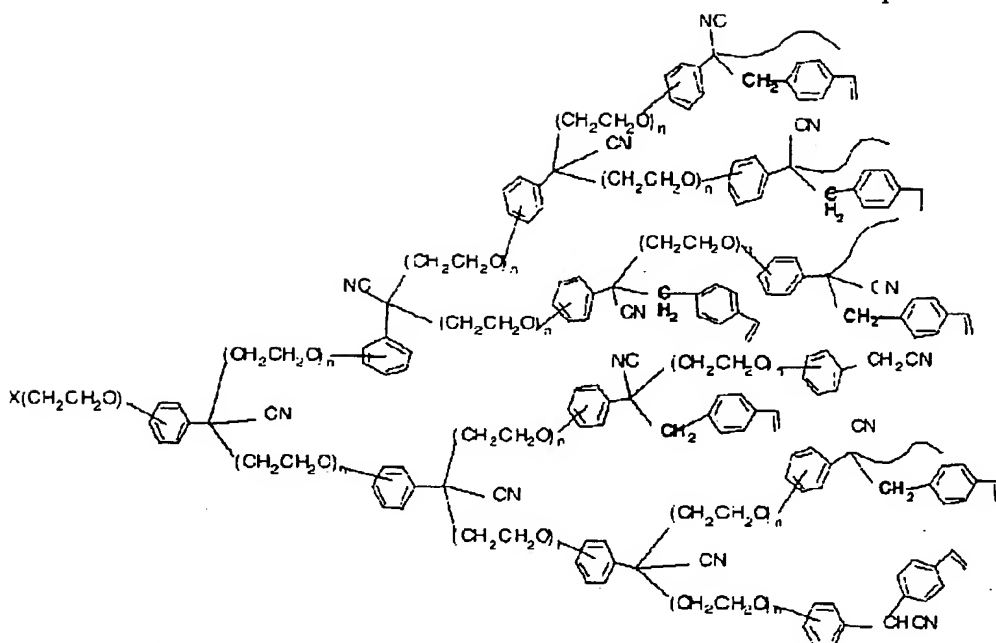
【請求項2】 オレフィン化合物が、スチレン類、メタ

クリレート類、アクリレート類、アクリルアミド類、ビニルピリジン類から選ばれる1種以上の重合性モノマーである請求項1に記載の多分岐型マルチスチレンマクロモノマーとオレフィン化合物との共重合体の製造法。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の製造法により製造される多分岐型マルチスチレンマクロモノマーとオレフィン類との共重合体。

【請求項4】 請求項1又は2に記載の製造法により製造される、Zが $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n$ である、一般式 (II)

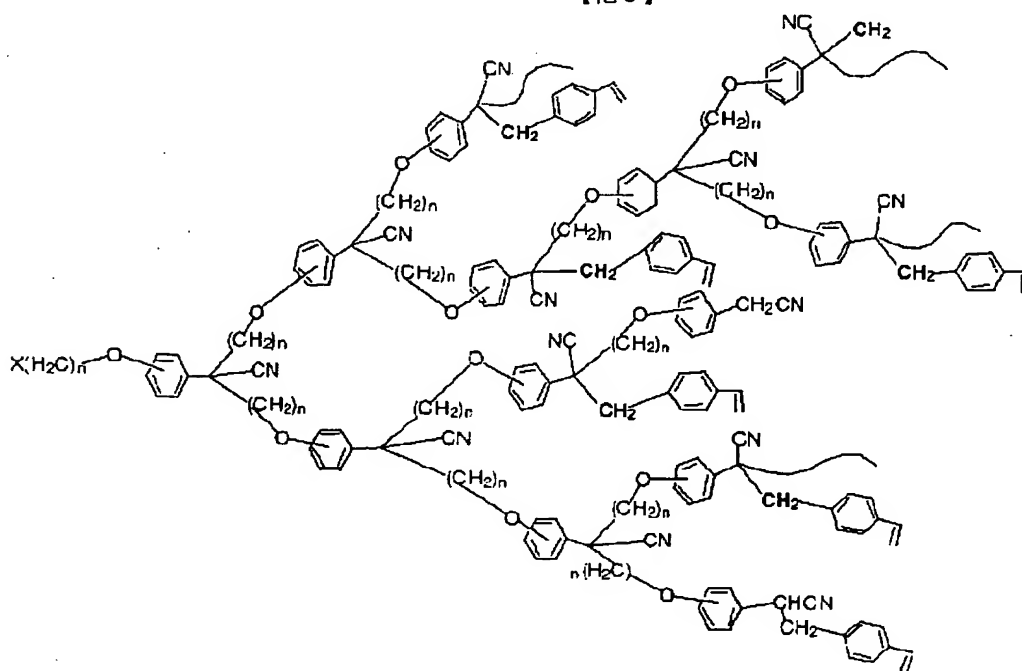
【化2】



(ここでnは1~10の整数)で表される多分岐型マルチスチレンマクロモノマーとオレフィン化合物との共重

【請求項5】 請求項1又は2に記載の製造法により製造される、Zが $-O(CH_2)_n-$ である、一般式(III)

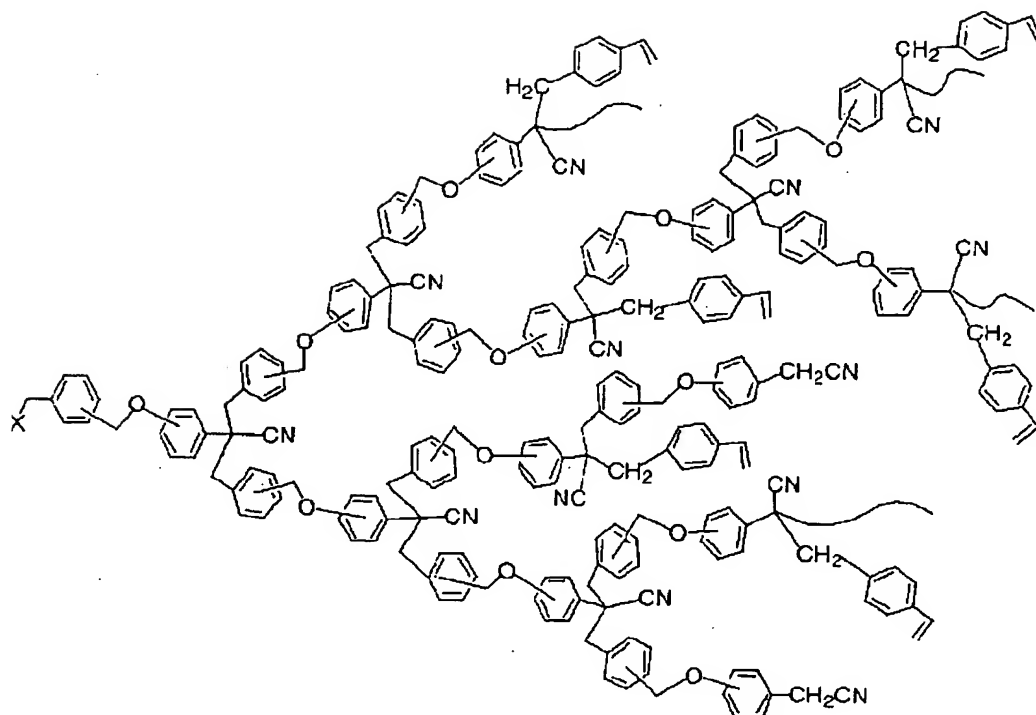
【化3】



(ここでnは2~12の整数)で表される多分岐型マルチスチレンマクロモノマーとオレフィン化合物との共重

【請求項6】 請求項1又は2に記載の製造法により製造される、Zが $-OCH_2Ph$ である、一般式(IV)

【化4】



(ここで n は1~6の整数)で表される多分岐型マルチスチレンマクロモノマーとオレフィン化合物との共重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は多分岐性マルチスチレンマクロモノマーとオレフィン化合物(オレフィン系モノマー)との共重合反応による線状ポリマー構造と多分岐状構造ポリマーがハイブリッドされた共重合体、及びその製造方法に関する。即ち、本発明の共重合体の線状部分はオレフィン類モノマーから構成される繰り返し単位を有するポリマーであり、分岐状部分はランダム的な分岐構造から構成された重縮合系ポリマーからなる。本発明での線状-分岐状ハイブリッド型共重合体は新規な高分子樹脂、高分子材料の創製に有用である。

【0002】

【従来の技術】マクロモノマーとオレフィン類モノマーとの共重合は様々な高分子構築に有用であり、その製造技術に関する開発研究も盛んに展開されているが、従来のマクロモノマーは、その殆どが直鎖型高分子の末端に一個のモノマー構造が導入されているものであり、それを用いる重合反応では、通常の構造が異なるオレフィンモノマー同士の共重合反応が与える線状ポリマー構造と変わりはなく、基本的に線状に成長した共重合体が形成される。従って、従来の技術ではマクロモノマーが関わる線状のブロック共重合体、グラフト共重合体、コア-コロナ型高分子微粒子が製造できるが、多岐に広がる分岐構造を有する共重合体例は稀である。

【0003】ポリスチレンの末端にスチレン残基が結合したマクロモノマーを用いるオレフィン類モノマーとの

共重合反応から、ポリスチレン主鎖にポリスチレン側鎖がぶら下がった構造の共重合体、又は主鎖はポリスチレン-ポリメタクリレート共重合骨格で、側鎖にポリスチレンがぶら下がった構造の共重合体の製造方法が「ポリマー(Polymer)」35巻、2205頁、1994年)、{「マクロモレキュルス(Macromolecules)」22巻、1546頁、1989年}に示されている。

【0004】またポリスチレン末端にアクリレート残基が導入されたマクロモノマーとオレフィン類との共重合体の製造方法が、マクロモレキュルス(Macromolecules)、22巻、2869頁、1989年に記載されている。またポリエチレンオキシドの末端にスチレン残基が導入されたマクロモノマーとスチレンとの共重合反応による、主鎖はスチレン、側鎖構造にポリエチレンオキシドがぶら下がった構造の共重合体の製造方法が、マクロモレキュルス(Macromolecules)、30巻、2811頁、1997年に示されている。

【0005】一方、非直鎖型の分岐性マクロモノマーを用いる共重合体が最近注目を浴びようになっている。例えば、分岐性高分子のファカルポイントに一個のモノマー残基を有するマクロモノマーを単独重合、又は他のオレフィン類モノマーと共重合させることで、側鎖に分岐ポリマー構造が結合したポリマーを製造する方法がジャーナル、オブ、ポリマー、サイエンス、パートA:ポリマー、ケミストリー(J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.)、36巻、955頁、1998年に開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、高い分子量を有しながら、溶剤に可溶なス

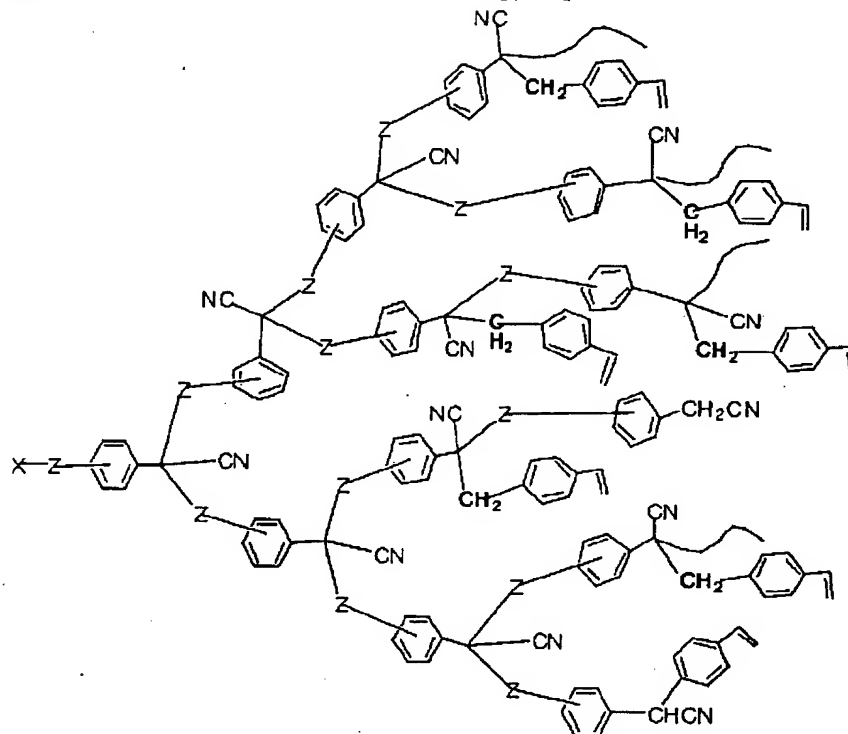
チレン系マクロモノマーとオレフィン系化合物との新規な共重合体、及びその製造法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するために、鋭意研究した結果、多分岐型マルチスチレンマク

ロモノマーをオレフィ系モノマーと共重合させることにより、高い分子量を有しながら、溶剤に可溶な新たな共重合体が製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、(1)一般式 (I)

【化5】



[式中、Xはハロゲン原子、 $p\text{-CH}_3\text{PhSO}_3$ 基又は水酸基であり、Zは $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_n$ 、又は $-\text{OCH}_2\text{Ph}$ であり (nは1~12の整数で、その末端酸素原子がベンゼン環のo-、m-及びp-位に結合されている)]で表わされる多分岐型マルチスチレンマクロモノマーとオレ

30

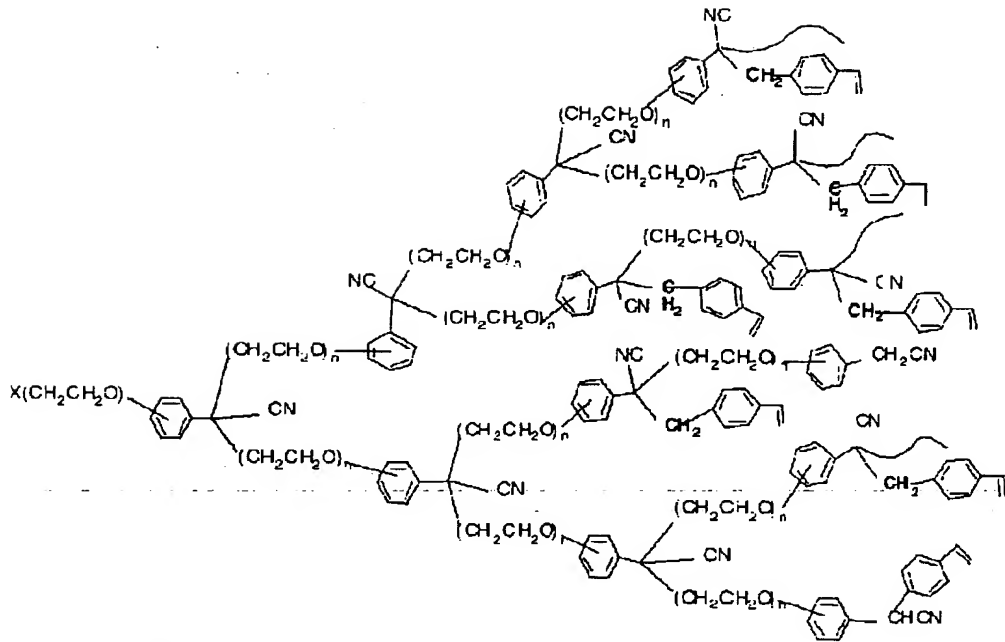
フィン化合物とをラジカル共重合させる、スチレン残基の二重結合部分にオレフィン化合物が結合された多分岐型マルチスチレンマクロモノマーとオレフィン類との共重合体の製造法と、

【0009】(3)上記の(1)又は(2)に記載の製造法により製造される多分岐型マルチスチレンマクロモノマーとオレフィン類との共重合体と、

【0010】(4)上記の(1)又は(2)に記載の製造法により製造される、Zが $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n$ である、一般式 (II)

【化6】

【0008】(2)オレフィン化合物が、スチレン類、メタクリレート類、アクリレート類、アクリルアミド



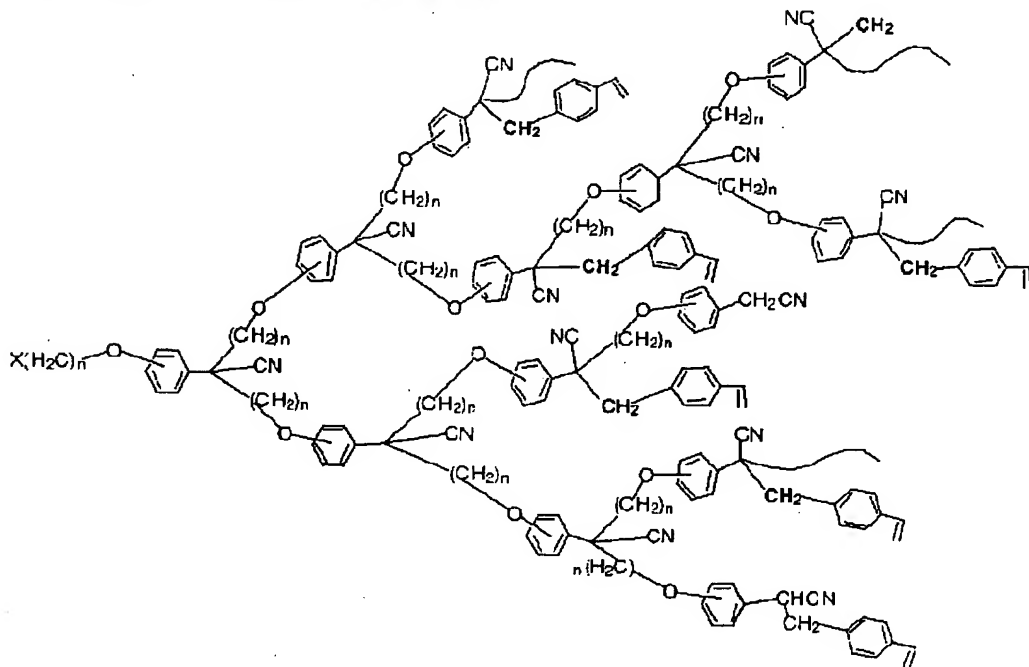
(ここで n は1~10の整数)で表される多分岐型マルチスチレンマクロモノマーとオレフィン化合物との共重

造法により製造される、 Z が $-O(CH_2)_n$ である、一般式

(III)

【化7】

【0011】(5)上記の(1)又は(2)に記載の製



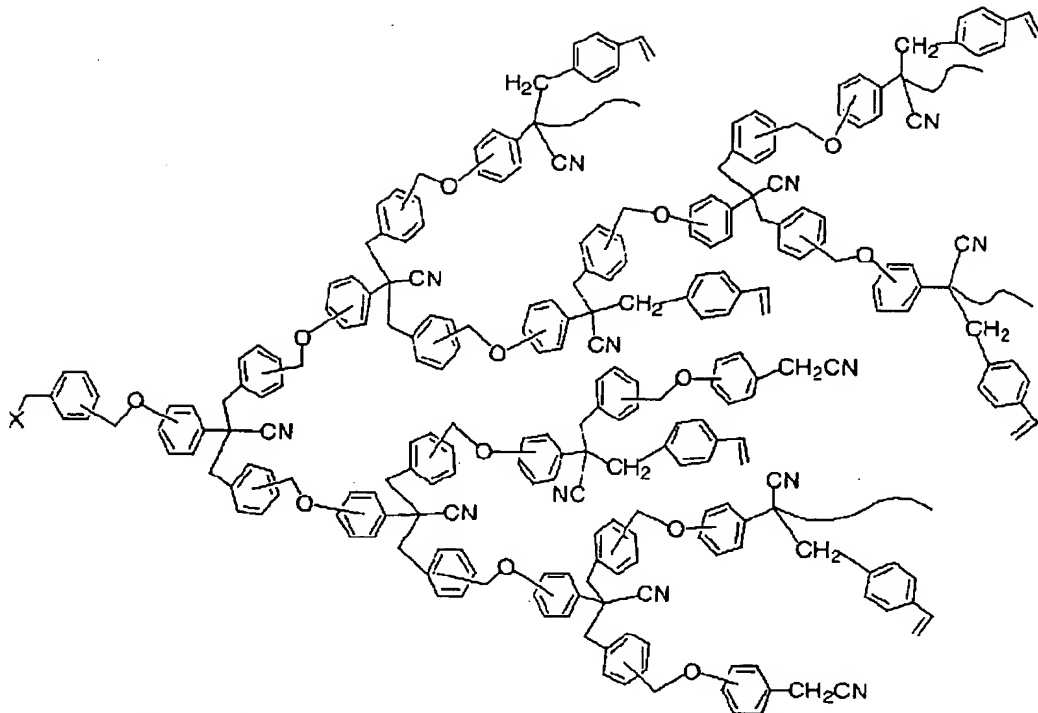
(ここで n は2~12の整数)で表される多分岐型マルチスチレンマクロモノマーとオレフィン化合物との共重

造法により製造される、 Z が $-OCH_2Ph$ である、一般式 (I

v)

【化8】

【0012】(6)上記の(1)又は(2)に記載の製



(ここでnは1～6の整数)で表される多分岐型マルチスチレンマクロモノマーとオレフィン化合物との共重合体とを含むものである。

【0013】

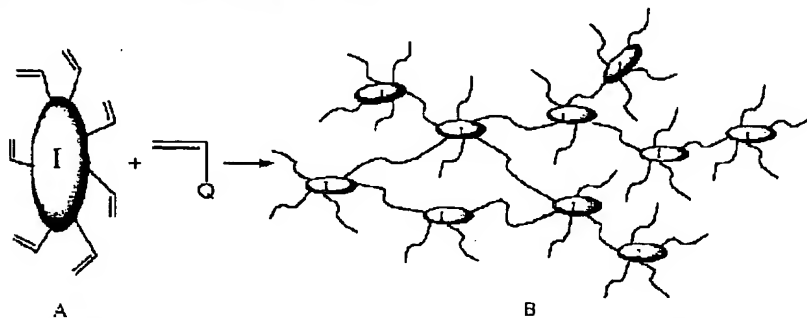
【発明の実施の形態】本発明で用いる多分岐型マルチスチレンマクロモノマーは従来の一つのオレフィン残基しか有しないマクロモノマーとは異なり、多数のモノマー残基を分岐構造中にランダムに結合するので、それに関わる重合では、多分岐型マルチスチレンマクロモノマーそのものが通常の低分子マルチ官能基型架橋剤的な機能 30

【0014】低分子架橋剤モノマーは、通常三次元的に

ゲル化した不溶性ポリマーを与えることは良く知られている。しかし、本発明で用いる多数のスチレン残基を分岐構造のポリマーに結合した多分岐型マルチスチレンマクロモノマーは、その立体的な構造要素から、他のオレフィン類との共重合反応で、その重合の制御によりゲル化なしの二次元的な架橋に止めることができる。その二次元的な架橋構造は、マルチスチレンマクロモノマーを島領域にしたネット構造の形成、「島-吊り橋」型の構造である。これを模式的に示したのが化9である。

【0015】

【化9】



【0016】(式中、Aは一般式(I)を表し、Qはオレフィン化合物の二重結合と共役二重結合を有する置換基である)

【0017】本発明で得られる多分岐型マルチスチレンマクロモノマーとオレフィン類との共重合体(以下、分岐状-線状ハイブリッド重合体、又は単にハイブリッド共重合体と言うことがある)とは、一つの多分岐構造ポリマーに多くの線状のポリマーが結合された星型ポリマーの構造を有する。更に、本発明のハイブリッド共重合 50

体は、いくつかの多分岐性ポリマーが多くの線状ポリマーによりつながった二次元的なネット型の構造を有する。

【0018】また、本発明での共重合反応では、上記の星型ポリマー又はネット型ポリマーと単純な線状ポリマーが混合されたブレンド型ポリマーを与えることもできる。更に、本発明での共重合反応では、マルチスチレン型分岐マクロモノマーの架橋に起因する三次元的なネット型ポリマーを与えることもできる。

【0019】本発明での線状一分岐状ハイブリッド共重合体は、一般に、以下の方法により製造できる。一般式(I)で表される多分岐型マルチスチレンマクロモノマーが入った容器にオレフィン化合物(オレフィン系モノマー)及び溶媒を加え、十分に攪拌してこれらを完全に溶解させる。この混合溶液に重合開始剤を加え、反応溶液を一定温度まで加熱し、一定時間攪拌しながら反応させる。反応終了後、反応混合液に貧溶媒を加えて共重合体を沈殿させた後、ろ別し、必要に応じて共重合体を溶剤で洗浄、乾燥させることにより、分岐マクロモノマーが導入された線状一分岐状ハイブリッド共重合体を得ることができる。

【0020】本発明の一般式(I)で表わされる多分岐型マルチスチレンマクロモノマーは、特開2000-128848号公報に開示された製造方法に従って、製造することができる。

【0021】用いる多分岐型マルチスチレンマクロモノマーとしては、一般式(I)で表わされる多分岐型マルチスチレンマクロモノマーの中でも、 z が $(CH_2CH_2O)_n$ であり、 $(CH_2CH_2O)_n$ の酸素原子はベンゼン環の o -又は m -又は p -一位に結合しているものが好ましく、その酸素原子が p -一位に結合しているものが特に好ましい。更に $(CH_2CH_2O)_n$ の n は1から10のものが好ましく、その数値が2又は3のものが特に好ましい。

【0022】用いる多分岐型マルチスチレンマクロモノマーとして、一般式(III)で表わされる多分岐型マルチスチレンマクロモノマーの中でも、 z が $-O(CH_2)_n$ であり、その酸素原子はベンゼン環の o -又は m -又は p -一位に結合しているものが好ましく、その酸素原子が p -一位に結合しているものが特に好ましい。更に、 $-O(CH_2)_n$ の n は2から12のものが好ましく、その数値が4から8のものが特に好ましい。

【0023】用いる多分岐型マルチスチレンマクロモノマーとして、一般式(IV)で表わされる多分岐型マルチスチレンマクロモノマーの中でも、 $-OCH_2Ph$ の酸素原子はベンゼン環の o -又は m -又は p -一位に結合しているものが好ましく、その酸素原子が p -一位に結合しているものが特に好ましい。

【0024】上記の共重合体の製造反応に用いるオレフィン化合物としては、スチレン系化合物、例えば、スチレン、2-クロロメチルスチレン、3-クロロメチルスチレン、4-クロロメチルスチレン、 p -メトキシスチレン、 p -ビニル安息香酸、 p -ビニルフェニルスルホン酸などがあり、

【0025】次にビニルピリジン類化合物としては、例えば、 p -ビニルピリジン、 o -ビニルピリジン類が挙げられ、メタクリレート系化合物としては、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、 t -ブチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジ

ルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ジメチルアミノエチルメタクリレート、

【0026】アクリレート系化合物としては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、 t -ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ジメチルアミノエチルアクリレート等が挙げられる。

【0027】また本発明の共重合体の製造反応に用いるオレフィン化合物であるアクリルアミド化合物としては、例えば、アクリルアミド、 N 、 N -ジメチルアクリルアミド、 N 、 N -ジエチルアクリルアミド、 N -イソプロピルアクリルアミド等が挙げられる。

【0028】本発明の共重合反応においては、溶媒なしでのバルク重合、又は溶媒存在下での溶液重合、又はアルコール類溶剤の存在下でのエマルジョン重合などの異なる重合方法が適用できる。

【0029】本発明の共重合反応に用いることができる溶剤としては、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、アニソール、シアノベンゼン、ジメチルフォルムアミド、 N 、 N -ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン等が挙げられる。更に、エマルジョン重合に用いられるアルコール類溶剤としては、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール等の脂肪族アルコールが挙げられる。

【0030】本発明の共重合反応の温度は、用いるオレフィン化合物、溶剤等によっても異なるが、一般に室温から130℃までの範囲に設定することができ、40～100℃の反応温度が好ましく、60～100℃の範囲がより好ましい。

【0031】反応時間は、1～24時間範囲で十分であるが、開始剤の種類、オレフィンモノマーの種類及び反応温度によりその反応時間を設定することが望ましい。更に、反応時間の設定は、得られる共重合体の分子量制御に合わせて、設定することが望ましい。

【0032】本発明の共重合反応には、重合開始剤を用いることが好ましい。これらの重合開始剤は、基本的にラジカル重合開始剤に限定されるが、公知慣用のラジカル重合開始剤とその他のリビングラジカル重合開始剤の両方を用いることができる。

【0033】通常のラジカル重合開始剤としては、2,2-アゾビスイソブチルニトリル、2,2-アゾビス(シクロヘキサノ-1-カルボニトリル)、2,2-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2-アゾビス[2-(ヒドロキシメチル)プロピオニトリル]、ペルオキシ二硫酸カリウム、ペルオキシ二硫酸アンモニウム、ジベンゾイルペルオキシドなどが挙げられる。

【0034】またスルホン酸クロリド類化合物として、

ベンゼンスルホン酸クロリド、p-メチルベンゼンスルホン酸クロリド、p-メトキシベンゼンスルホン酸クロリド、p-フルオロベンゼンスルホン酸クロリドなどが挙げられる。

【0035】リビングラジカル重合開始剤としては、例えば、原子移動ラジカル重合系である有機ハロゲン又はスルホン酸クロリド類を開始剤分子、そして遷移金属ハロゲン塩類・ビピリジン錯体を触媒とするリビングラジカル重合開始剤である。有機ハロゲン化合物として、クロロメチルベンゼン、ブロモメチルベンゼン、1-クロロエチルベンゼン、1-ブロモエチルベンゼン、1-ヨードエチルベンゼン、1-ブロモプロピオン酸エチルエステルなどが挙げられる。

【0036】遷移金属ハロゲン塩類としては、塩化第一銅、臭化第一銅、沃化第一銅、塩化鉄、塩化ニッケルなどが挙げられる。ビピリジン類として、2,2'-ビピリジン、4,4'-ジメチル-2,2'-ビピリジンなどが挙げられる。

【0037】また、マクロイニシエーターとして、末端にハロゲン原子、例えば臭素を結合させた線状ポリスチレンや末端に臭素を結合したポリメタクリレートなどが挙げられる。マクロイニシエーターを用いる重合系では、例えば、マクロイニシエーターとマクロモノマー中のスチレン残基を反応させ、生長末端となる活性点がマクロモノマーの骨格に結合し、それにオレフィンモノマーを加え、重合を続けることで、マクロモノマーを中心とし、マクロイニシエーターの鎖と重合されたオレフィンの鎖をアームとした星型ポリマーが得られる。

【0038】更にリビングラジカル重合開始剤としては、例えば、可逆付加-フラグメンテーション連鎖転移重合系である通常のラジカル重合開始剤分子にジチオエステル類連鎖移動剤を組み合わせたりリビング重合開始剤である。連鎖移動剤として、ベンジルベンゼンジチオエステル、ジメチルフェニルメチルベンゼンジチオエステル、ベンジル酢酸ジチオエステルの如くジチオエステル類化合物が挙げられる。

【0039】共重合反応に用いるマルチスチレンマクロモノマーとオレフィン類モノマーとの仕込み割合は、マルチスチレンマクロモノマー中のスチレン残基とオレフィンモノマーとのモル比をもって算出するが、そのモル比が0.1/100~20/100の範囲であることが好ましく、その比が0.1/100~10/100の範囲が更に好ましく、0.3/100~5/100の範囲が特に好ましい。

【0040】上記の範囲でのマルチスチレンマクロモノマー中のスチレン残基とオレフィンモノマーとのモル比での共重合反応では、ゲル化反応は起こらず、溶解性に優れた「島-吊り橋」型分岐状-線状ハイブリッド共重合体を得られる。換言すれば、マルチスチレンマクロモノマーのモル比が20/100を越えると、ゲル化が発

生しやすく、また0.1/100未満であると、共重合の十分な効果が得られにくい。

【0041】本発明の分岐状マルチスチレンマクロモノマーを用いるオレフィン類とのラジカル共重合反応から得られる共重合体は、「島-吊り橋」型の分岐状-線状ハイブリッド構造により構成されていると推定される。本発明の共重合体は、極めて高い分子量、具体的には、平均重量分子量が10万~100万、好ましくは、20万~70万、更に好ましくは30万~50万を有しながら、且つ有機溶剤に可溶である特性を有する。

【0042】これらの有機溶剤は、例えば、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、アニソール、シアノベンゼン、ジメチルフォルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン等である。この特性のために、本発明の共重合体は、優れた加工性を有すると共に、高度な強度、更には強い粘着性を有する、新規な多機能的な高分子材料として有用である。

【0043】

【実施例】(GPC測定法) 高速液体クロマトグラフィー(東ソー株式会社製HLC-8020)、RI検出器、TSKgel 2000xl+3000Hxl+5000Hxl+guardcolumn Hxl-H、溶媒THF流速:1.0ml/min、温調:40℃にて測定した。

【0044】(参考例1) [スチレン残基を有するベンジルオキフェニルアセトニトリル骨格系のマクロモノマー(略号:St-BPA-MM-1)の合成]

磁気攪拌子備えた1000mlの茄子型フラスコに、4-(4-クロロメチルベンジルオキ)フェニルアセトニトリル2.46g、4-クロロメチルスチレン0.67g、ジメチルスルフォキシド200mlを加えた。この混合溶液をスターラで攪拌しながら、50%の水酸化ナトリウム水溶液20mlを一遍に加え、その混合液を30℃で1時間攪拌した。その後、蒸留水400mlを加え、反応をクエンチした。

【0045】この水溶液に攪拌しながら10%の塩酸水溶液を滴下し、溶液を中和させ、その中和状態で1時間ほど放置した後、沈殿された重合体を吸引ろ過し、蒸留水、メタノールの順で3回繰り返して洗浄した。得られた重合体を室温で乾燥した後、テトラヒドロフラン25mlに溶解し、その溶液をメタノール250ml中に注ぎ、重合体を沈殿させた。重合体を吸引ろ過後、デシケータに入れ、真空ポンプにて減圧し、真空下24時間乾燥させて、分岐型マルチスチレンマクロモノマー(以下、St-BPA-MM-1と省略する。)2.56gを得た。(収率96.2%)

【0046】参考例1で得た重合体(St-BPA-MM-1)のGPC(ゲル浸透クロマトグラフィー)を用いて測定した数平均分子量は4400、分子量分布は1.48であった。また、¹H-NMRの測定結果から、重合体ファカルボ

イントのメチレンプロトン(4.4~4.6ppm)と重合体骨格中のメチレンオキシドのプロトン(4.8~5.3ppm)の積分比を計算したところ、重合体中のフェニルアセトニトリルの繰り返し数、即ち、数平均重合度は15であった。更に、¹H-NMRの測定結果から、重合体中のフェニルアセトニトリルとスチレンとのモル組成比は72:28であった。このモル組成比はモル仕込比の67対33の数値に接近している。

【0047】(参考例2) [スチレン残基を有するベンジルオキフェニルアセトニトリル骨格系のマクロモノマー(略号:St-BPA-MM-2)の合成]

参考例1において、4-クロロメチルスチレン1.34gを用いた以外は、実施例1と同様にして、分岐型マルチスチレンマクロモノマー(以下、St-BPA-MM-2と省略する。)2.92gを得た。(収率91.8%)

【0048】重合体(St-BPA-MM-2)のGPCでの数平均分子量は5300で、分子量分布は1.26であった。また、¹H-NMRの測定結果から、重合体ファカルポイントのメチレンプロトン(4.4~4.6ppm)と重合体中のメチレンオキシドのプロトン(4.8~5.3ppm)の積分比を計算したところ、重合体骨格を形成するフェニルアセトニトリルの繰り返し数、即ち、数平均重合度は12であった。更に、¹H-NMRの測定結果から、重合体中のフェニルアセトニトリルとスチレンとのモル組成比は60:40であった。このモル組成比はモル仕込比の50対50の数値に接近している。

【0049】参考例1及び参考例2から、マクロモノマーのスチレン残基の含有量は重合反応でのフェニルアセトニトリルとクロロメチレンスチレンの仕込割合を変えて容易に制御できることが判る。

【0050】(参考例3) [スチレン残基を有するアルコキシフェニルアセトニトリル骨格系のマクロモノマー(略号:I2-MS)の合成]

4-(2-(2-プロモエトキシ)-エトキシ)フェニルアセトニトリル(30重量部)をDMSO(1000重量部)に溶解し、溶液の温度を30℃に設定し、激しく攪拌しながら、60%の水酸化ナトリウム水溶液(80重量部)を加えた。その混合物を1.6時間攪拌した後、60重量部の4-クロロメチルスチレンを加え、同一温度にて4時間攪拌を続けた。その後、反応液を大量の蒸留水に加え、その混合液に10%塩酸水溶液を滴下した(pH=4)。

【0051】静置後の沈殿物を濾過し、固体を蒸留水で洗浄した。得られた固体を室温乾燥後、塩化メチレンに溶解し、その溶液を石油エーテルに注ぎ、ポリマーを再沈殿させた。吸引濾過、真空乾燥を経て、スチレン残基が導入されたマクロモノマーI2-MSを得た。収率(85%)。GPCでの重量平均分子量は5180、分子量分布は2.17であり、スチレンの導入量は3.5mmol/gであった。

【0052】以下、主に一般式(I)で表せるnが2であり、酸素原子がベンゼン環のp-位の結合であり、重量平均分子量は5180、分子量分布は2.17であり、スチレン残基は3.5mmol/gである)マルチスチレンマクロモノマー(略語:I2-MSと記す)を用いた例を用いて本発明を更に詳細に説明する。

【0053】(実施例1) [I2-MSとスチレンとの共重合による多分岐型マルチスチレンマクロモノマーとオレフィン類との共重合体(略号:P-I2-MS-St-1)の合成] 磁気攪拌子を備えた茄子型フラスコを窒素置換し、それに0.3重量部のI2-MS、1.09重量部のアゾビスイソブチルニトリル、1.09重量部のスチレン、1.2重量部のトルエンを加え、混合溶液を調製した。この混合溶液をスターラで攪拌しながら、100℃のオイルバスにて加熱し、15時間反応させた。

【0054】重合反応液を¹H-NMRにて測定したところ、スチレンモノマーの転化率は97%であった。このポリマーを大量のヘキサン中で沈殿させ、重合体固形物を吸引濾過により洗浄した。重合体を室温で乾燥した後、真空下、60℃、24時間乾燥させ、89%の収率で重合体P-I2-MS-St-1を得た。共重合体(P-I2-MS-St-1)のGPCでの重量平均分子量は446000で、分子量分布は1.4であった。

【0055】(比較例1) 対照実験として、実施例1と同様な仕込みと同様な条件下、マクロモノマーなしでスチレンだけの単独重合で得られたポリスチレンの重量平均分子量は90000で、分子量分布は3.5であった。

【0056】(実施例2) [I2-MSとスチレンとの共重合による多分岐型マルチスチレンマクロモノマーとオレフィン類との共重合体(略号:P-I2-MS-St-2)の合成] 磁気攪拌子を備えた茄子型フラスコを窒素置換し、2.0重量部のI2-MS、0.55重量部のアゾビスイソブチルニトリル、54.6重量部のスチレン、54.6重量部のトルエンを加え、混合溶液を調製した。この混合溶液をスターラで攪拌しながら、100℃のオイルバスにて加熱し1時間反応させた。

【0057】重合反応液を¹H-NMRにて測定したところ、スチレンモノマーの転化率は47%であった。このポリマーを大量のヘキサン中で沈殿させ、共重合体固形物を吸引濾過により洗浄した。共重合体を室温で乾燥した後、真空下、60℃、24時間乾燥させ、40%の収率で共重合体P-I2-MS-St-2を得た。共重合体(P-I2-MS-St-2)のGPCでの重量平均分子量は258000で、分子量分布は9.9であった。

【0058】(比較例2) 対照実験として、実施例2と同様な仕込みと同様な条件下、マクロモノマーなしでスチレンだけの単独重合の場合、モノマーの転化率は50%で、得られたポリスチレンの重量平均分子量は47700で、分子量分布は2.9であった。

【0059】実施例1及び実施例2の結果から、スチレンとマルチスチレンマクロモノマーの共重合で得られる共重合体は、同様な条件でのマクロモノマーなしのスチレンの単独重合体より、重量平均分子量は五倍以上も伸びたことがわかる。即ち、わずかな分岐状マルチスチレンマクロモノマーの添加により、重量平均分子量が数十万以上の共重合体を容易に製造することができる。

【0060】(実施例3) [I2-MSとスチレンとの原子移動ラジカル共重合による共重合体 (略号:P-I2-MS-St-4)の合成]

磁気攪拌子を備えた茄子型フラスコに、6.0重量部のI2-MS、3.6重量部の1-ブロモエチルベンゼン、2.7重量部の臭化銅、9.0重量部の2,2-ビピリジン、66重量部のスチレン、110重量部のトルエンを加え、混合溶液を調製した。この溶液をアルゴンガスで30分バブリングした後、100℃のオイルバスにて加熱しながら、24時間攪拌した。

【0061】反応終了時点でのスチレンの転化率は100%であった。反応液に少量のTHFを加えてから、その溶液を大量のメタノール中に注ぎ、重合体を沈殿させた。重合体固形物を吸引濾過により洗浄後、室温で乾燥し、更に真空下、60℃、24時間乾燥させ、100%収率で重合体P-I2-MS-St-3を得た。共重合体(P-I2-MS-St-3)のGPCでの重量平均分子量は171000で、分子量分布は5.7であった。

【0062】(比較例3) 対照実験として、実施例3と同様な仕込みと同様な条件下、マクロモノマーなしでスチレンだけの単独重合の場合、モノマーの転化率は100%で、得られたポリスチレンの重量平均分子量は6200、分子量分布は1.2であった。

【0063】比較例3では、開始剤とスチレンモノマーとのモル比(1対33)の通り、そのリビングラジカル重合の特徴から、重合体の分子量はほぼ5000前後に止まり、それ以上には伸びなかった。実施例3では同様なモル比(1対33)にも関わらず、僅かなマルチスチレンマクロモノマーの存在により、得られたハイブリッドポリマーの重量平均分子量は17万以上に上った。実施例3で得られた重合体には、「島」と「島」が吊り橋で結ばれたような構造が推定できる。即ち、分岐状-線状ハイブリッドポリマーの形成である。

【0064】(実施例5) [I2-MSとスチレンの末端臭素結合の線状ポリスチレン開始剤による分岐状-線状ハイブリッド重合体 (略号:P-I2-MS-St-4)の合成]

【0065】[末端臭素結合の線状ポリスチレン (略号:PS-Br)の合成] 磁気攪拌子を備えた茄子型フラスコに、1.14重量部の1-ブロモエチルベンゼン、0.86重量部の臭化銅、2.81重量部の2,2-ビピリジン、21.8重量部のスチレンを加え混合溶液を調製した。この溶液をアルゴンガスで30分バブリングした後、100℃のオイルバスにて加熱しながら、15

時間攪拌した。反応終了時点でのスチレンの転化率は90%であった。

【0066】反応液に少量のTHFを加えてから、その溶液を大量のメタノール中に注ぎ重合体を沈殿させた。重合体固形物を吸引濾過により洗浄後、室温で乾燥し、更に真空下、60℃、24時間乾燥させ、80%収率で末端ブロマイド結合線状ポリスチレン (略号:PS-Br)を得た。PS-BrのGPCでの重量平均分子量は8300で、分子量分布は1.4であった。

10 【0067】[PS-Brを開始剤とするマルチスチレンマクロモノマー及びスチレンの2段階重合] 磁気攪拌子を備えた茄子型フラスコに、1.0重量部のI2-MS、10重量部のPS-Br、0.45重量部の臭化銅、1.5重量部の2,2-ビピリジン、110重量部のトルエンを加え、混合溶液を調製した。この溶液をアルゴンガスで30分バブリングした後、100℃のオイルバスにて加熱しながら、15時間攪拌した。この時点でのGPCでの重合体の重量平均分子量は14400で、分子量分布は1.6であった。この重合反応液に、更にスチレン6.55重量部を加え、100℃で24時間攪拌した。

【0068】反応液に少量のTHFを加えてから、その溶液を大量のメタノール中に注ぎ、重合体を沈殿させた。重合体固形物を吸引濾過により洗浄後、室温で乾燥し、更に真空下、60℃、24時間乾燥させ、80%収率で重合体P-I2-MS-St-4を得た。重合体(P-I2-MS-St-4)のGPCでの重量平均分子量は105000で、分子量分布は3.6であった。

【0069】(実施例6) [I2-MSとスチレンとのリビングラジカル共重合系における分岐状-線状ハイブリッド重合体の形成と時間との関係]

【0070】磁気攪拌子を備えた茄子型フラスコに、3.0重量部のI2-MS、1.8重量部の1-ブロモエチルベンゼン、1.38重量部の臭化銅、4.5重量部の2,2-ビピリジン、33重量部のスチレン、55重量部のトルエンを加え、混合溶液を調製した。この溶液をアルゴンガスで30分バブリングした後、100℃に加熱したオイルバスにて攪拌しながら、一定時間ごとにシリンジにて若干のサンプルを取り出し、そのサンプルのGPC測定及び¹H NMR測定を行った。

40 【0071】(比較例4) 対照実験として、磁気攪拌子を備えた茄子型フラスコに、1.8重量部の1-ブロモエチルベンゼン、1.38重量部の臭化銅、4.5重量部の2,2-ビピリジン、33重量部のスチレンを加え、混合溶液を調製した。この溶液をアルゴンガスで30分バブリングした後、100℃のオイルバスにて攪拌しながら、4時間攪拌し、その時点での重合の度合いをGPC及び¹H NMR測定にて確認したところ、モノマーの転化率は93%で、重量平均分子量は5000で、分子量分布は1.26であった。

50 【0072】上記の両実験とも、開始剤である1-ブロ

モエチルベンゼンとモノマーであるスチレンとのモル比は1対3.3である。従って、この比による線状のポリスチレンの分子量は、論理的には1万を超えることは不可能である。

【0073】実施例6の重合時間ごとの共重合体のGPCチャートと比較試験の線状ポリスチレンの結果を図1に示す。一番上のカーブは比較例としてのスチレン単独重合系で、反応4時間、転化率9.3%の時点での線状ポリスチレンのGPCチャートである。

【0074】二番目以下は実施例6の共重合系の反応2時間（転化率2.5%）、3時間、4時間（転化率4.9%）、5時間（転化率5.5%）、5.5時間、6時間（転化率5.8%）、6.5時間、7時間（転化率6.6%）、8時間、19時間（9.3%）、28時間、100時間の時点でのGPCチャートである。

【0075】図1の結果から、マルチスチレンマクロモノマーが関わる共重合系では、反応2時間でスチレン転化率が2.5%であるにも関わらず、その重量平均分子量は1万を超え、単独重合系でのスチレンの転化率が9.3%の時の重量平均分子量(5000)よりも大きいことがわかる。更に、GPCチャートは反応時間の増加につれ、高分子側にシフトし、分子量は時間と共に増大していくことがわかる。

【0076】即ち、マルチスチレンマクロモノマーが関わる重合系でも、生長ラジカルはリビング性を有し、スチレンモノマーの転化率がまだ低いところから、マルチスチレンマクロモノマーは共重合に関わりながら生長していくことがわかる。特に、反応が19時間進行したところでは、GPCでの高分子側でのカーブの始まりである最大分子量は2613000となり、28時間後では4443000、100時間後では、1千万を超える10104000に達した。

【0077】実施例6の図1の結果は、マルチスチレンマクロモノマーが関わるスチレンのリビングラジカル重合において、そのオレフィン官能基の時間ごとの転化率と分子量には同一方向へ増大することを示し、更には、分子量の増大は一定時間後、大きく飛び上がることを示した。従って、マルチスチレンマクロモノマーを用いるラジカル重合系では、オレフィンモノマーの単独重合系ではありえない二次元的な「島-吊り橋」型の分岐状-線状ハイブリッド重合体を容易に製造できる。

【0078】更に、GPCチャートの始めの分子量を最大分子量とし、それとスチレンの転化率及び重合反応時間との相関を図2に示した。反応時間の増大につれて、スチレンの転化率はスムーズに増大したが、最大分子量

は一定時間過ぎるところでは飛躍的に増大した。即ち、マクロモノマーの存在により、共重合体の分子量は時間又は転化率の増大につれ、急にジャンプすることが判る。この現象は、マクロモノマー同士を吊り橋構造で結び合う重合反応過程を強く示唆するものと考えられる。

【0079】（実施例7） [I2-MSとメチルメタクリレートとのラジカル共重合系による分岐状-線状ハイブリッド重合体（略号：P-I2-MS-MMA-6）の合成] 磁気攪拌子を備えた茄子型フラスコを窒素置換し、それに1.3重量部のI2-MS、0.51重量部のアゾビスイソブチルニトリル、50.8重量部メチルメタクリレート、50.8重量部のトルエンを加え、混合溶液を調製した。この混合溶液をスターラで攪拌しながら、100℃のオイルバスにて加熱し、15分反応させた。重合反応液を¹H NMRにて測定したところ、メチルメタクリレートモノマーの転化率は7.8%であった。

【0080】このポリマーを大量のヘキサン中で沈殿させ、重合体固形物を吸引濾過により洗浄した。重合体を室温で乾燥した後、真空下、60℃、24時間乾燥させ、7.3%の収率で重合体P-I2-MS-MMA-6を得た。重合体（P-I2-MS-MMA-6）のGPCでの重量平均分子量は325000で、分子量分布は1.5であった。

【0081】（比較例5） 対照実験として、実施例6と同様な仕込みと同様な条件下、マクロモノマーなしでメチルメタクリレートだけの単独重合で得られたポリメチルメタクリレートの重量平均分子量は15000で、分子量分布は1.76であった。

【0082】

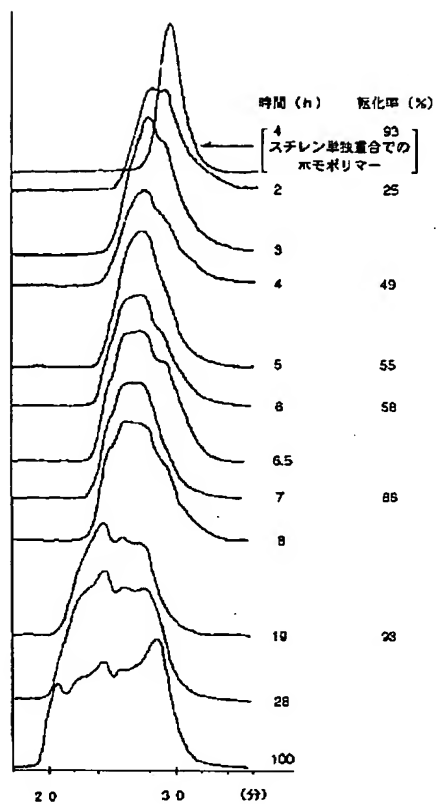
【発明の効果】 本発明は、多分岐型マルチスチレンマクロモノマーをオレフィン系モノマーと共重合させることにより、高い分子量を有しながら、溶剤に可溶な新たな共重合体、及びその製造法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

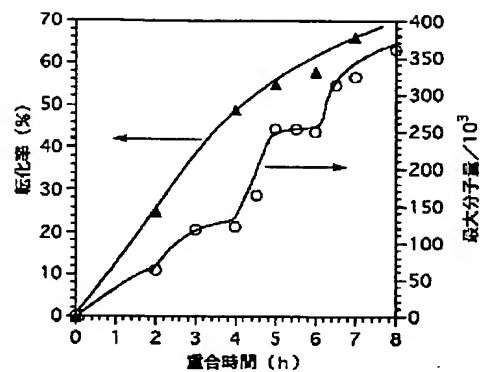
【図1】 実施例6の共重合体の重合時間によるGPCチャートの変化を示す図である。一番上のカーブは比較例のスチレン単独重合系（反応4時間、転化率9.3%）のGPCチャート、二番目以降のカーブは共重合系の各反応時間でのGPCチャートを示す。図の横軸はGPCの保持時間（分）を示す。

【図2】 実施例6の共重合体の重合時間によるスチレンモノマーの転化率と最大分子量の変化を示す図である。図の横軸は重合時間(h)、左縦軸はスチレンモノマーの転化率(%)、右縦軸は最大分子量($\times 10^3$)を示す。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4J027 AA08 AC03 AC07 AJ02 BA05
BA07 BA13 BA14 CB02 CB03
CB05 CB09 CC02